

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-320987

(43)公開日 平成7年(1995)12月8日

| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|-------------------------------------|-------|---------|---------------|---------|
| H 0 1 G | 9/058 | | | |
| | 9/016 | | | |
| H 0 1 M | 4/02 | Z | | |
| | | 9375-5E | H 0 1 G 9/ 00 | 3 0 1 B |
| | | 9375-5E | | 3 0 1 F |
| 審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く | | | | |

(21)出願番号 特願平6-114876

(22)出願日 平成6年(1994)5月27日

(71)出願人 000237721

富士電気化学株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(71)出願人 594051943

ミヨシ商工株式会社

東京都新宿区市谷左内町11番地

(72)発明者 山本 浩平

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内

(72)発明者 中西 正典

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内

(74)代理人 弁理士 一色 健輔 (外2名)

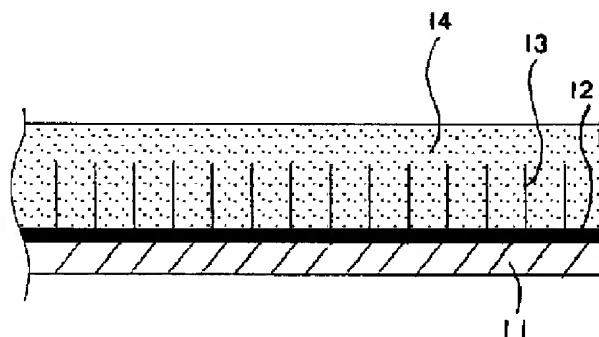
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電極構造

(57)【要約】

【目的】 集電体からの電極材料の剥離を防止して抵抗を小さくできる電極構造を提供する。

【構成】 集電体11と集電体11の表面に接合された電極材料14とを備えた電極において、集電体11の表面には活性炭素繊維13が静電植毛されるとともに活性炭素繊維13を介して電極材料14が集電体11の表面に密着係止される。また、活性炭素繊維が電池用ケースまたはキャップの内面に直接的に静電植毛される。また、集電体を導電性樹脂シートとしてもよい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 集電体と該集電体の表面に接合された電極材料とを備えた電極において、該集電体の該表面には導電性炭素繊維が静電植毛されるとともに該炭素繊維を介して該電極材料が該集電体の該表面に密着係止されてなることを特徴とする電極構造。

【請求項2】 前記炭素繊維が電極を構成する電池用ケースまたはキャップの内面に直接的に静電植毛されてなることを特徴とする請求項1記載の電極構造。

【請求項3】 前記集電体が導電性樹脂シートであることを特徴とする請求項1記載の電極構造。

【請求項4】 前記導電性炭素繊維が活性炭素繊維であることを特徴とする請求項1乃至3記載の電極構造。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は、電気二重層コンデンサ用電極または電池用電極等の電極構造に関する。

【0002】

【従来の技術】電気二重層コンデンサ用電極として、例えばスパイラル形構造を有する電極は、電極材料としてのスラリーを集電体としての金属製シート上に塗布し、この後乾燥工程、圧延工程、巻回工程を経て製造される。

【0003】上記電極スラリーには、例えば活性炭粉末、結着剤（バインダ）および増粘剤との混練物が用いられ、ドクターブレード法等によりシートの表面に直接塗布されている。

【0004】また、電池用電極として、例えば扁平形電池用の電極は以下のようにして作製される。

【0005】電極集電部を構成する扁平容器状の金属製ケースの内面にネット状の金属製集電体を溶接し、このネット状集電体の上に例えば活物質として二酸化マンガ、導電剤および結着剤等の混合物からなる粉末電極剤を堆積し、この粉末電極剤を所定の形状にプレス成形することによりネット状集電体に電極材料を食い込ませて、電極材料をケースの内底面に固定している。この後、固定された電極材料は電解液が注液されて含浸する。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記各電極には、以下の（1）～（2）の問題があった。

【0007】（1）前記電気二重層コンデンサ用シート状電極において、前記乾燥、圧延工程で電極材料がシートから部分的に剥離してシートと電極材料との間の接触抵抗が増大することがある。

【0008】この問題が発生する原因としては以下のことが挙げられる。

【0009】シートと電極スラリーとの接着強度は主に電極スラリーのバインダ量に依存しており、シート表面に対して前記電極スラリーを直接塗布しているだけで

あるため充分ではない。

【0010】また、塗布したスラリーには前述した混練物の部分的な凝集が発生していることがある。

【0011】この場合、前記乾燥工程において、スラリーが乾燥してその粘度が低下すると、前記凝集部分の周辺にひび割れが発生してシートから剥離してしまうことがある。

【0012】また、前記圧延工程においても、上記スラリーの凝集部分やひび割れ部分に圧延力が作用するとそこから剥離してしまう。また、乾燥工程で生じた剥離部分に圧延力が作用すると、さらに剥離部分が拡大してしまう。

【0013】前記巻回工程においても、スラリーは巻回中心に近いほど円周方向に圧縮力が作用し、また巻回中心から遠いほど円周方向に引張力が作用するため、この圧縮力、引張力によりひび割れや剥離が発生してしまうことがある。

【0014】またバインダ量を増加させることにより接着強度を高めることは可能であるが、電極自体の抵抗が高くなり逆効果である。

【0015】（2）前記電池用電極において、電極材料は電解液が注液され含浸すると電極が膨潤して電極材料がケース内底面から剥離し、電極材料とケースとの間の接触抵抗が増大することがある。

【0016】この問題が発生する原因としては以下のことが挙げられる。

【0017】前述の成形された電極材料には前記ケース内底面に溶接された前記ネット状集電体が食い込んでいるが、このネット状の集電体は電極材料の表層に食い込んでいるだけであり、その表層より内部にまでは入り込んでいない。したがって、電解液を含浸して膨潤すると電極材料はその径の拡大により、その下部は部分的にネット状集電部から離脱して浮き上がりケースの底部から離間するように反りが生じ、最終的には剥離してしまうのである。

【0018】本発明は、以上の問題を解決するためになされたものであって、その目的は、集電体からの電極材料の剥離を防止して抵抗を小さくできる電極構造を提供することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明は、集電体と前記集電体の表面に接合された電極材料とを備えた電極において、前記集電体の前記表面には導電性炭素繊維が静電植毛されるとともに前記炭素繊維を介して前記電極材料が前記集電体の前記表面に密着係止されてなるのである。

【0020】ここで、前記炭素繊維が電極を構成する電池用ケースまたはキャップの内面に直接的に静電植毛されてなるのである。

【0021】好ましくは前記集電体を導電性樹脂シート

とするのである。

【0022】さらに好ましくは、前記導電性炭素繊維を活性炭素繊維とするのである。

【0023】

【作用】本発明に係る電極構造によれば、前記集電体の前記表面には導電性炭素繊維が静電植毛されるとともに前記炭素繊維を介して前記電極材料が前記集電体の前記表面に密着かつ係止されるため、電極材料が集電体から剥離せず抵抗の小さい電極が得られる。

【0024】前記炭素繊維が電極を構成する電池用ケースまたはキャップの内面に直接的に静電植毛される場合には、前記炭素繊維を介して前記電極材料が前記ケースまたは前記キャップの内面に密着かつ係止されるため、電極材料が前記ケースまたは前記キャップから剥離せず抵抗の小さい電極が得られる。

【0025】前記集電体が導電性樹脂シートである場合には、炭素繊維の植毛強度を向上でき電極材料と集電体とをより強固に密着係止できる。

【0026】前記導電性炭素繊維が活性炭素繊維である場合には、活性炭素繊維の表面積が大きいことため電極材料との接触面積が大きくなりさらに抵抗を小さくできる。

【0027】

【実施例】以下、本発明の好適な実施例を図面を用いて詳細に説明する。

【0028】まず、シート状電極を集電体とした実施例を図1及び図2(a)に示す。図1は本実施例の電極の一部拡大断面図を示しており、この電極は、集電体11とその表面に静電植毛された炭素繊維13とこの炭素繊維13上に配置された電極材料14を備え、集電体11と炭素繊維13とは炭素繊維固着層12を介して固着されるとともに炭素繊維13は集電体11の表面に対して立ち上がって電極材料14の内部に入り込んでいる。

【0029】図2(a)を用いてその製法について説明すると、厚さ20 μ m程度のアルミニウム製シート状集電体11の両面に導電性接着剤として導電性炭素を最大40%混合したポリフッ化ビニリデン(以下、PVDFとする)を塗布した後、集電体11の各面に繊維長0.3mmの活性炭素繊維13を植毛密度約50,000本/平方センチメートルに静電植毛した。このとき、塗布したPVDFに活性炭素繊維13が刺設されて集電体11の両面には活性炭素繊維固着層12が形成された。

【0030】上記静電植毛は、電圧25,000V、電流0.2mAの電力を用いて鉛直方向下方向きに磁界を発生させ、この磁界内にシート面を水平にした集電体11を配置するとともに集電体11の上方に活性炭素繊維13を入れたふるいを一定の距離を保って対設したうえで、このふるいに水平方向の微小な振動を与えて活性炭素繊維13を落下させることにより行われる。これにより落下中の活性炭素繊維13はその長手方向が磁界の向きに沿って直立した状態で鉛直下方に飛降し、シート面

に直角に刺設されることになる。

【0031】その後、活性炭素繊維固着層12、活性炭素繊維13の上にスラリー状の電極材料14をドクターブレード方式で塗布し、これを乾燥した後ロール圧延により厚さ0.22mmに圧延し、幅40mm長さ250mmの大きさに裁断してシート状電極を作製した。

【0032】ここで、スラリー状電極材料14には、活性炭粉末、導電剤としてアセチレンブラック及び結着剤としてPVDFをそれぞれ重量比60:20:20の割合で混練したものをを用いた。

【0033】上記電極は、静電植毛の繊維として表面積の大きい活性炭素繊維を用いたため活性炭素繊維13と電極材料14との接触面積が大きくなり抵抗を小さくすることができる。

【0034】尚、シート状集電体の材質としては上記アルミニウムの金属箔の他に、例えば樹脂に導電性カーボン材料を分散した導電性樹脂シートでもよく、この場合、前記静電植毛の際に使用する導電性接着剤が金属箔に比べて強固にシートに接着するため、この導電層を介して前記炭素繊維と樹脂シートとを接着でき植毛密度や植毛強度を大きくできる。したがって、電極材料と集電体とをより強固に固定できる。

【0035】つぎに、2つの上記シート状電極との間にセパレータを挟み込むように重ね合わせてスパイラル状に巻回することにより分極性電極要素を作製し、これを円筒形のケース内に電解液とともに密封入することによりスパイラル形電気二重層コンデンサを作製した。

【0036】上記実施例のようにして作製した電極と従来の電極とをそれぞれ採用したスパイラル形電気二重層コンデンサの内部抵抗および放電容量の比較試験を行った。この試験では、内部抵抗については交流法を用いて交流電源の周波数が1kHzの場合のインピーダンスを内部抵抗とし、放電容量については2.3Vの定電圧充電後に1Aの定電流放電を行った場合の容量を放電容量とした。このとき、静電植毛用繊維として表面活性していない通常の炭素繊維を用いた場合を実施例1、図2

(a)に示した上述の活性炭素繊維を用いた場合を実施例2とし、従来同様、図2(b)に示すようにシート状集電体11に電極材料14を塗布しただけで静電植毛しない場合を比較例1として、各例それぞれ10個について上記試験を行った。その結果、表1に示すように、内部抵抗に関しては比較例1より実施例1、2の方が約0.5倍と小さく、放電容量に関しては比較例1より実施例1、2の方が約1.5倍と大きい。なお、実施例1より実施例2の方が内部抵抗及び放電容量ともに若干優れた結果を得た。これは、炭素繊維として表面積の大きい活性炭素繊維を用いたため、活性炭素繊維と電極材料との接触面積がより大きくなるためである。

【0037】

【表1】

| | 集電体 | 内部抵抗 (Ω) | 放電容量 (C) |
|------|------------|----------|----------|
| 実施例1 | カーボン繊維電気植毛 | 0.063 | 31 |
| 実施例2 | 活性炭素繊維電気植毛 | 0.051 | 33 |
| 比較例1 | アルミニウム箔のみ | 0.120 | 22 |

つぎに、扁平容器状の金属ケースを集電体とした実施例を図3(a)を用いて説明する。本実施例では、この金属ケースの内底面に静電植毛加工を施している。

【0038】図3(a)において、集電体として扁平容器状の金属ケース21の内面に直接、活性炭素繊維23を静電植毛する。その後、例えばプレス成形金型を用いて電極材料24を成形する。このプレス成形金型は下型、ダイ、ポンチ等からなり、この下型上にケース21をその内面を上にして設置し、次いでダイを下降させてケース21の内底面上に設置する。この状態でダイの内側に形成されるキャビティ内に所要量の粉末電極剤を投入し、しかる後、ポンチを下降させて粉末電極剤を成形する。

【0039】なお、上記静電植毛は前述したシート状電極の場合と同等の条件で行った。

【0040】このとき活性炭素繊維23の直立性により活性炭素繊維23はケース21の内面に対して立ち上がった状態で成形されて電極材料24の内部に入り込んでいる。

【0041】この構成によれば、活性炭素繊維23を介して電極材料24がケース21の表面に密着係止されるため、電極材料24がケース21から剥離したりすることがなく抵抗の小さい電極が得られる。

【0042】上記電極は、静電植毛の繊維として表面積の大きい活性炭素繊維を用いたため活性炭素繊維23と電極材料24との接触面積が大きくなり抵抗を小さくすることができる。

【0043】そして、扁平形電池を構成するとともに上記ケースに嵌合するキャップに対しても上記と異なる電極材料を用いて電極を形成し、それぞれの電極に電解液を注液して電極の中間にセパレータを配置し、封口ガスケットを介してケースにキャップを嵌合させ、ケースの開口部をカシメ付けて内部を密封し、一方の電極を正極、他方の電極を負極として扁平形電池を作製する。

【0044】また、上記電池とは別に、上記粉末電極剤に電極活物質として二酸化マンガ、導電剤、結着剤を混合・造粒を用い、上記キャップを負極として金属リチウムとすれば、扁平形リチウム電池が完成する。

【0045】つぎに、本実施例の電極と従来の電極とをそれぞれ採用した扁平形電池のケースにおける電極材料の脱落試験および剥離試験を行った。この試験では、電極が配置されたケースを20センチメートルの高さから床面に対して落下させたときのケースからの脱落の有無、及び電極材料に電解液を注液したときの膨潤による剥離の有無を確認した。このとき、静電植毛用繊維として表面活性していない通常の炭素繊維を用いた場合を実施例3、同様に上述の活性炭素繊維を用いた場合を実施例4とし、ステンレス製のネット状集電体をケース内面に直接溶接してこれに電極活物質を直接圧着した場合を比較例2として、それぞれの例につき20個ずつ上記試験を行った。その結果、表2に示すように、落下による脱落に関しては比較例では18個のものについて発生しており、これに対して実施例3、4では脱落したものはなかった。注液による剥離に関しては、図3(b)に示すように比較例では15個のものについて発生しており、これに対して図3(a)に示すように実施例3、4では剥離したものはなかった。

【0046】また、上記剥離試験で剥離しなかったケースを用いて扁平形電池を形成した場合の内部抵抗を測定した。その結果、表2に示すように、内部抵抗に関しては比較例2より実施例3、4の方が約2/3倍に小さくなった。なお、実施例3より実施例4の方が若干優れた結果を得た。これは、炭素繊維として表面積の大きい活性炭素繊維を用いたため、活性炭素繊維と電極材料との接触面積がより大きくなるためである。

【0047】

【表2】

| | 集電体 | 落下による 脱落個数 (個) | 注液による 剥離個数 (個) | コイン形セル 内部抵抗 (Ω) |
|------|------------|-------------------|-------------------|--------------------|
| 実施例3 | カーボン繊維電気植毛 | 0/20 | 0/20 | 8.5 (n=20) |
| 実施例4 | 活性炭素繊維電気植毛 | 0/20 | 0/20 | 7.9 (n=20) |
| 比較例2 | ステンレスネット | 18/20 | 15/20 | 12.6 (n=5) |

なお、本実施例では静電植毛繊維として、炭素繊維あるいは活性炭素繊維の何れか一方のみを用いたが、例えば炭素繊維50%、活性炭素繊維50%の割合にする等、適宜組み合わせ用いてもよい。

【0048】さらに、静電植毛繊維の長さを適宜変更す

ることにより電極材料の厚みを設定できる。したがって、電極材料の厚みを変えることにより容量を設定でき、例えば繊維長さを大きくすれば高容量化が図れる。

【0049】

【発明の効果】本発明に係る電極構造によれば、前記集

電体の前記表面には導電性炭素繊維が静電植毛されるとともに前記炭素繊維を介して前記電極材料が前記集電体の前記表面に密着かつ係止されるため、電極材料が集電体から剥離せず抵抗の小さい電極が得られる。

【0050】前記炭素繊維が電極を構成する電池用ケースまたはキャップの内面に直接的に静電植毛される場合には、前記炭素繊維を介して前記電極材料が前記ケースまたは前記キャップの内面に密着かつ係止されるため、電極材料が前記ケースまたは前記キャップから剥離せず抵抗の小さい電極が得られる。

【0051】前記集電体が導電性樹脂シートである場合には、炭素繊維の植毛強度を向上でき電極材料と集電体とをより強固に密着係止できる。

【0052】前記導電性炭素繊維が活性炭繊維である場合には、電極材料との接触面積が大きくなりさらに抵抗を小さくできる。

【0053】また、前記炭素繊維の繊維長を長くすることにより集電体上に係止される電極材料を厚くでき高容量化が図れる。

【0054】さらに、電極材料と集電体との密着強度が

向上するため電池の落下などによる外的ショックに対する耐久性向上が図れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るシート状電極の一部拡大断面図である。

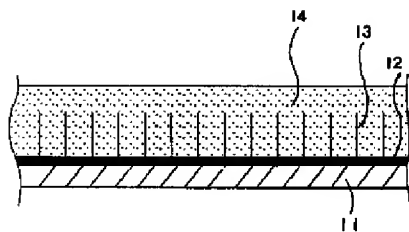
【図2】(a)は本発明に係るシート状電極の断面図であり、(b)は従来のシート状電極の断面図である。

【図3】(a)は本発明に係る扁平形電極の断面図であり、(b)は従来の扁平形電極の断面図である。

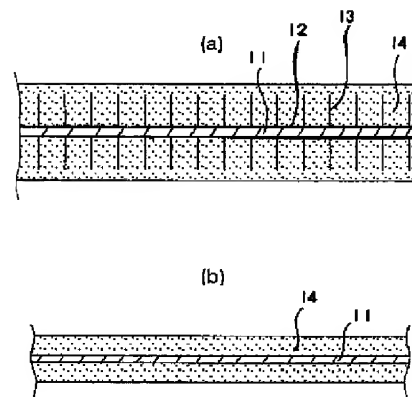
【符号の説明】

- 11 アルミニウム製シート状集電体
- 12 活性炭繊維固着層
- 13 活性炭繊維
- 14 電極材料
- 21 金属ケース
- 23 活性炭繊維
- 24 電極材料
- 25 ネット状集電体
- 26 電解液

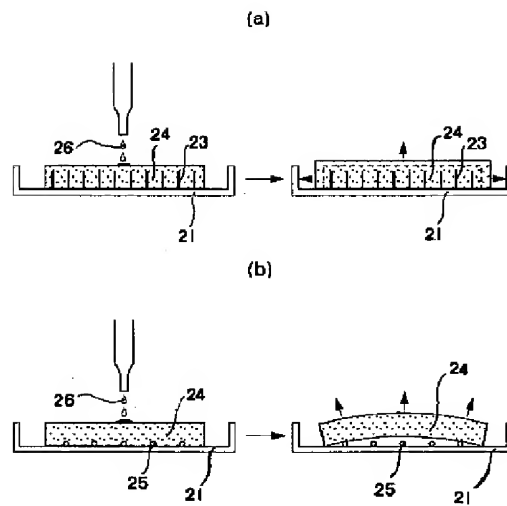
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

| | | | | |
|--------------------------|------|--------|-----|--------|
| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 片内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| H O 1 M | 4/66 | A | | |
| | 4/70 | A | | |

(72)発明者 須賀 正博
 東京都新宿区市ヶ谷左内町11番地 ミヨシ
 商工株式会社内